

(3)



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 10 553 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 14 C 3/22

②① Aktenzeichen: 196 10 553.6
②② Anmeldetag: 18. 3. 96
④③ Offenlegungstag: 25. 9. 97

DE 196 10 553 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Schenker, Gilbert, Dr., 40699 Erkrath, DE;
Zauns-Huber, Rudolf, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Leder

- ⑤⑦ Wäßrige Dispersionen von Copolymeren, die durch radikalisch ausgelöste wäßrige Emulsionscopolymerisation im schwach sauren bis neutral eingestellten pH-Bereich hergestellt wurden und als Bausteine enthalten
- a) Halbester der Maleinsäure mit oleophilen Alkoholen und/oder deren niederen Alkylenoxidaddukten,
 - b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls zusätzlich
 - c) untergeordnete Mengen von weiteren hydrophilen und/oder oleophilen Comonomeren, und die im Zuge der Lederherstellung in der Vorgerbung und/oder Gerbung appliziert werden, zeichnen sich dadurch aus, daß sie zu einer Verbesserung der Spaltbarkeit von Häuten führen.

DE 196 10 553 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 57 702 039/66

6/22

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, wobei im Zuge der Vorgerbung und/oder Gerbung wäßrige Dispersionen eingesetzt werden, die spezielle Copolymere enthalten. Die Applikation dieser Dispersionen führt zu einer Verbesserung der Spaltbarkeit von Häuten.

Stand der Technik

Aus EP-A-646 651 ist bekannt, daß sich Dispersionen ausgewählter amphiphiler Copolymere, die aus einem überwiegenden Anteil eines hydrophoben Monomeren und einem untergeordneten Anteil eines copolymerisierbaren hydrophilen Monomeren aufgebaut sind, im Zuge der Leder-Herstellung — beim Einsatz im Prozeßschritt der Vorgerbung oder Gerbung — zu einer verbesserten Freisetzung von Feuchtigkeit beim anschließenden Auswringen führt, mit der Folge, daß eine verbesserte Spaltbarkeit der Häute gegeben ist. Die EP-A-646 651 lehrt dabei ausdrücklich, daß nicht jede beliebige Kombination von hydrophilen und hydrophoben Monomer-Bausteinen zu geeigneten amphiphilen Copolymeren führt; es ist vielmehr so, daß die Monomer-Bausteine aus ganz bestimmten Substanzgruppen ausgewählt werden müssen.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere Substanzen bereitzustellen, die zu einer Verbesserung der Spaltbarkeit von Häuten führen, wenn diese Substanzen im Zuge der Lederherstellung in der Vorgerbung und/oder der Gerbung appliziert werden.

Die genannte Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch wäßrige Dispersionen von Copolymeren aus der radikalisch ausgelösten wäßrigen Emulsionscopolymerisation im schwach sauren bis neutral eingestellten pH-Bereich von

- a) Halbestern der Maleinsäure mit oleophilen Alkoholen und/oder deren niederen Alkylenoxidaddukten und
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Hauptkomponenten, die auch zusätzlich
- c) untergeordnete Mengen von weiteren hydrophilen und/oder oleophilen Comonomeren im Copolymeren-Molekül enthalten können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Leder, wobei im Zuge der Vorgerbung und/oder Gerbung wäßrige Dispersionen von Copolymeren appliziert werden, die durch radikalisch ausgelöste wäßrige Emulsionscopolymerisation im schwach sauren bis neutral eingestellten pH-Bereich hergestellt wurden und die als Bausteine enthalten

- a) Halbester der Maleinsäure mit oleophilen Alkoholen und/oder deren niederen Alkylenoxidaddukte
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls zusätzlich
- c) untergeordnete Mengen von weiteren hydrophilen und/oder oleophilen Comonomeren.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten a) und b) in Gewichtsverhältnissen eingesetzt, die im Bereich von etwa 1 : 1 bis 2 : 1 liegen. Die gegebenenfalls vorliegenden Komponenten c) sind in geringeren Gewichtsmengen, in der Regel unter 20%, — bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) — enthalten.

Die wäßrigen Dispersionen sind auf pH-Werte im Bereich von neutral bis schwach basisch eingestellt und liegen insbesondere als wasserverdünnbare wäßrig-pastöse Masse mit Wertstoffgehalten des Copolymeren im Bereich von etwa 30 bis 50 Gew.-% vor.

Bei den Monomer-Bausteinen a) handelt es sich um Halbester der Maleinsäure mit lipophilen bzw. oleophilen Alkoholen, wobei neben oder anstelle der Alkohole auch deren Alkylenoxidaddukte Verwendung finden können. Dabei ist es bevorzugt, die Zahl der Alkylenoxidgruppen auf maximal 6 — bezogen auf die Alkoholkomponente — zu beschränken. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird allerdings mit oleophilen Maleinsäure-Halbestern als Komponente a) gearbeitet, die frei von einer solcher Alkylenoxid-Derivatisierung sind. Geeignet sind hier insbesondere Halbester der Maleinsäure mit geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen oleophilen Charakters, die wenigstens überwiegend 8 bis 10 oder mehr C-Atome im Molekül enthalten. Dabei ist es bevorzugt, solche Maleinsäure-Halbester einzusetzen, deren Alkoholreste 12 bis 24 C-Atome aufweisen, die in der Regel gesättigt sind, gewünschtenfalls aber auch — wenigstens anteilsweise — oleophinisch ein- oder mehrfach ungesättigt sein können. Besonders wichtige esterbildende Fettalkohole sind entsprechende Komponenten natürlichen Ursprungs, wie sie beispielsweise durch Reduktion aus Fettsäuren natürlichen Ursprung in an sich bekannter Weise erhalten werden. Dabei kommt der in gesättigten Fettalkoholen des Bereichs von 12 bis 18 C-Atomen für die Ausbildung des Monomer-Bausteins a) besondere Bedeutung zu.

Als Monomer-Baustein b) wird Acrylsäure bevorzugt. Gewünschtenfalls können aber auch Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt werden, bei denen der Mengenanteil an Acrylsäure überwiegt.

Die Copolymerisation der Bausteine a), b) und gewünschtenfalls c) wird zweckmäßigerweise so geführt, daß die entstehenden Copolymeren mit mittleren Molekulargewichten (Gewichtsmittel) im Bereich von etwa 500 bis 20.000 anfallen. Besonders geeignet sind dabei solche Copolymeren der geschilderten Art, die ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 1.000 bis 10.000 aufweisen.

Die Herstellung der Copolymeren aus den Bausteinen a), b) und gegebenenfalls c) erfolgt erfindungsgemäß durch wäßrige Emulsionscopolymerisationen. Im einzelnen wird dabei zweckmäßigerweise wie folgt gearbeitet: Der getrennt hergestellte Maleinsäure-Halbester wird in leicht vorgewärmtem Wasser — erforderlichenfalls nach Aufschmelzen — feinst emulgiert. Durch Alkalisierung mit insbesondere NaOH wird ein schwach saurer bis neutraler pH-Wert eingestellt. Bevorzugte pH-Werte liegen dabei im Bereich von etwa 4,5 bis 7, insbesondere von 6 bis 7. Bei Temperaturen im Bereich des Siedepunktes des Wassers, üblicherweise oberhalb von 90°C, wird dann eine wäßrige Lösung der Komponente(n) b) — insbesondere Acrylsäure — zudosiert und durch gleichzeitige pH-Regulierung die Einhaltung des genannten pH-Wertes sichergestellt. Gleichzeitig wird ein Initiator für die radikalische Reaktion zudosiert, insbesondere Wasserstoffperoxid. Nach Abschluß der überlänglichen mehrstündigen Reaktion, bei der in der Regel eine Nachreaktionsphase durchgeführt wird, wird im wäßrigen Reaktionsmedium ein neutral bis schwach alkalischer pH-Wert eingestellt. Auf diese Weise lassen sich pastöse Massen herstellen, deren Wertstoffgehalt an Copolymer beispielsweise im Bereich von etwa 30 bis 45 Gew.-% liegt und wobei die nicht abreagierten Monomer-Bausteine nur noch in Mengen deutlich unter 1 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 0,5 Gew.-%, vorhanden sind. Bevorzugte pH-Werte für das lagerstabile Produkt liegen im Bereich von pH 7 bis 8. Die pastösen Massen sind mit Wasser und/oder wäßrigen Wirkstoffmischungen jederzeit aufmischbar.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Verdeutlichung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift

Im nachfolgenden wird zunächst eine allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Oligomeren gemäß Beispiel 1 bis 6 auf Basis Acrylsäure und Maleinsäure-Fettalkohol-Halbester sowie gegebenenfalls Maleinsäure gegeben. Das Molverhältnis von Acrylsäure zu Maleinsäurederivat betrug dabei jeweils 1 : 1,44. Im einzelnen gilt dabei das Folgende:

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühler, Temperaturmessung und 3 Zulaufgefäßen wird eine Mischung aus Maleinsäure-Halbester (MSA-Halbester) und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid und soviel Wasser vorgegeben, daß ein ca. 44 gew.-%iger Reaktionsansatz vorliegt. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen:

Im gut gerührten Reaktionsgefäß wird das Wasser vorgelegt und auf ca. 35°C erhitzt. Bei Mitverwendung von Maleinsäureanhydrid (Beispiele 1 und 2) wird diese Komponente zunächst portionsweise derart zugegeben, daß die Innentemperatur des Reaktionsansatzes unter ca. 55°C bleibt (benötigte Zeitdauer ca. 20 Minuten; evtl. schwache Außenkühlung). Nach vollständigem Lösen des Maleinsäureanhydrids wird der — erforderlichenfalls aufgeschmolzene — Maleinsäure-Halbester zugegeben. Anschließend wird die Vorlage durch portionsweise Zugabe von NaOH-Plätzchen auf einen pH-Wert von ca. 7,0 neutralisiert. Dabei steigt die Innentemperatur auf maximal 80°C. Nachfolgend wird der Reaktorinhalt auf 90°C erhitzt.

Nach Erreichen einer Temperatur im Reaktorinneren von 90°C wird mit der Zugabe der Zulaufösungen und des Starters begonnen. Dabei gilt die folgende Rahmenrezeptur:

Vorlage

1,44 Mol (Maleinsäure-Halbester und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid) + soviel Wasser, daß eine 44 gew.-%ige Mischung vorliegt.
2 Mol Natriumhydroxidplätzchen

Zulauflösung 1

72 Gewichtsteile Acrylsäure (AS), ca. 1 Mol, 32 Gewichtsteile Wasser, demineralisiert

Zulauflösung 2

8 Gewichtsteile Ammoniumperoxidisulfat, gelöst in 32 Gewichtsteilen Wasser, demineralisiert

Zulauflösung 3

28 Gewichtsteile 35%iges Wasserstoffperoxid.

Die Zulauflösung 1 wird über einen Zeitraum von 5 Stunden gleichmäßig zugegeben. Parallel dazu werden die Zulaufösungen 2 und 3 über einen Zeitraum von 6 Stunden bei 100°C Innentemperatur gleichmäßig zugegeben — dabei kann leichter Rückfluß auftreten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 100°C nacherhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 80°C wird durch vorsichtige Zugabe wäßriger 20%iger Natronlauge ein pH-Wert von ca. 7 eingestellt. Es fallen jeweils beige-pastöse Endprodukte an, deren Trockenrückstand (IR-Trocknungswaage, 150°C) bestimmt wird.

Zu den im nachfolgenden tabellarisch zusammengefaßten Beispielen 1 bis 6 gelten die folgenden Besonderheiten:

Beispiel 1

Als Reaktionskomponente auf Basis Maleinsäure wurde ein Gemisch auf Basis Maleinsäureanhydrid (MSA) und Maleinsäureanhydrid-Halbester (MSA-Halbester) eingesetzt. Der Halbester war durch Umsetzung der entsprechenden Menge MSA mit Dodecanol (gesättigter C₁₂-Fettalkohol) hergestellt worden.

Beispiel 2

Es wurde ein Gemisch von MSA/MSA-Halbester eingesetzt. Der Halbester war das Umsetzungsprodukt des MSA mit C₁₆-Fettalkohol. Das angefallene Oligomere war zunächst klumpig, erst nach Stehen über Nacht und Erwärmen lag eine homogene Reaktionsmasse vor.

Beispiel 3

Der MSA-Halbester war ein Mischprodukt auf Basis der Alkoholkomponenten C_{16/18}-Fettalkoholgemisch und 2-Ethylhexanol (2-EtOH), zum Mengenverhältnis siehe die nachfolgende Tabelle. Das Reaktionsgemisch war während der Reaktion stark klumpig und wurde wegen seiner hohen Viskosität nachträglich mit Wasser verdünnt.

Beispiel 4

Der wäßrige Maleinsäure-Halbester-Ansatz entsprach in seiner Beschaffenheit dem Ansatz des Beispiels 3, zusätzlich wurde diesem Reaktionsansatz jedoch C₁₈-Sulfosuccinat-Halbester als Emulgator zugesetzt. Es fiel ein stark viskoses, aber homogenes Reaktionsprodukt an.

Beispiel 5

Als Reaktionskomponente auf Maleinsäurebasis wurde der Halbester mit C₁₂-Fettalkohol — ohne Zusatz von MSA — verwendet.

Beispiel 6

Die Reaktionskomponente auf MSA-Halbesterbasis war das in der nachfolgenden Tabelle identifizierte Gemisch aus den Halbestern auf Basis C_{16/18}-Fettalkohol und 2 Ethylhexanol (2-EtOH); abweichend von Beispiel 3 wurde hier von Anfang an in der Vorlage mit der doppelten Menge an Wasser gearbeitet. Dabei fiel ein Reaktionsprodukt an, das sich nach 24 Stunden bei Raumtemperatur in zwei Phasen trennte.

Beisp.	Molmengen der Monomeren			NaOH (g) 33 %ige Lösung	Endprodukt		
	MSA-Halb- ester	Acrylsäure	MSA		% Trocken- rückstand	Aussehen	pH- Wert
1	0,72 C ₁₂	1,0	0,72	128	43,2	beige pastös	7,0
2	0,72 C ₁₆	1,0	0,72	128	38,4	hellgelb pastös	7,5
3	1,20 C _{16/18} 0,06 2 EtOH	0,875		110,3	25,4	beige cremig	7,5
4	1,20 C _{16/18} 0,06 2-EtOH	0,875		110,3	36,4	beige pastös	2,4
5	3,78 C ₁₂	2,625		330,9	38,8	beige pastös	7,3
6	1,83 C _{16/18} 0,1 2-EtOH	1,34		196	25,0	2-phasig	

MSA = Maleinsäureanhydrid

Applikation

Die Copolymeren gemäß den Beispielen 1 bis 6 wurden in wäßriger Dispersion im Zuge der Vorgerbung oder Gerbung in Mengen im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Die genannten Gew.-%-Angaben beziehen sich dabei auf Gew.-% Aktivsubstanz (= Copolymer) bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Haut. Dabei zeigte sich, daß die so behandelten Häute sich durch Auswringen sehr gut entwässern ließen. Dies führte — insbesondere wenn die Copolymeren gemäß den Beispielen 1 bis 6 im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% appliziert wurden — zu Häuten, die sich durch eine ausgezeichnete Spaltbarkeit auszeichneten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, wobei im Zuge der Vorgerbung und/oder Gerbung wäßrige Dispersionen von Copolymeren appliziert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren durch radikalisch ausgelöste wäßrige Emulsionscopolymerisation im schwach sauren bis neutral eingestellten pH-Bereich hergestellt wurden und als Bausteine enthalten
 - a) Halbester der Maleinsäure mit oleophilen Alkoholen und/oder deren niederen Alkylenoxidaddukten,
 - b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 - c) untergeordnete Mengen von weiteren hydrophilen und/oder oleophilen Comonomeren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Komponenten a) und b) bei der Herstellung des Copolymeren in Gewichtsverhältnissen eingesetzt werden, die im Bereich von 1 : 1 bis 2 : 1 liegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Copolymer ausschließlich aus den Komponenten a) und b) aufgebaut ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Alkoholkomponente des Monomer-Bausteines a) überwiegend Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Monomer-Baustein b) Acrylsäure ist.
6. Verwendung von wäßrigen Dispersionen von Copolymeren zur Verbesserung der Spaltbarkeit von Häuten im Zuge der Herstellung von Leder, wobei diese Dispersionen im Zuge der Vorgerbung und/oder Gerbung eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren durch radikalisch ausgelöste wäßrige Emulsionscopolymerisation im schwach sauren bis neutral eingestellten pH-Bereich hergestellt wurden und als Bausteine enthalten
 - a) Halbester der Maleinsäure mit oleophilen Alkoholen und/oder deren niedere Alkylenoxidaddukte,
 - b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 - c) untergeordnete Mengen von weiteren hydrophilen und/oder oleophilen Comonomeren.